Eine absolute Methode zur Ausführung der quantitativen Emissionsspektralanalyse

Der quantitative spektralanalytische Nachweis von Blei in Wismut

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
einer Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard Karls-Universität
zu Tübingen

vorgelegt von

Eugen Schweitzer
aus Ellwangen

1 9 2 7

Leopold Voss in Leipzig

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät angenommen
am 14. Juli 1927

Dekan: Professor Dr. K. KNOPP
Referent: Professor Dr. W. GERLACH

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck
aus der Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie,
Band 164, Heft 1—3 und Band 165, Heft 4

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Meinen lieben Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550002_0152

Eine absolute Methode zur Ausführung der quantitativen Emissionsspektralanalyse.

Zweite Mitteilung.[1])

Mit 4 Figuren im Text.

I. Die „raies ultimes".

Jedes chemische Element besitzt ein charakteristisches Linienspektrum, wenn es dampfförmig zum Leuchten gebracht wird. Dies geschieht bei den Metallen am einfachsten durch den elektrischen Funken, der zwischen Elektroden aus der zu untersuchenden Probe übergeht. Eine Anordnung hierzu geht aus Fig. 1 hervor. In dem Spektrum einer Metallegierung überlagern sich nun die Linienspektra sämtlicher die Legierung bildender Metallkomponenten. Bei der bekannten Empfindlichkeit des spektralanalytischen Nachweises der Elemente lag es nahe, mit dieser Methode das Problem zu lösen, ein Metall auf sehr kleine Mengen von Zusätzen und Verunreinigungen zu untersuchen. Gerade bei der technisch neuerdings wichtigen quantitativen Erfassung von Spuren solcher Verunreinigungen versagen vielfach die Methoden der analytischen Chemie; zum mindesten sind sie zeitraubend und schwierig.

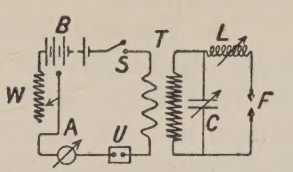

Fig. 1.

B Stromquelle; *S* Ausschalter; *W* Widerstand; *A* Amp.-Meter; *U* Unterbrecher; *T* Transformator; *C* Kapazität; *L* Selbstinduktion; *F* Funkenstrecke.

Sind in einem Metall nur geringe Mengen eines Zusatzes enthalten, so sind auch die Linien seines Spektrums stark geschwächt. Da die ursprünglich schwachen Linien meist ganz fehlen, so bleiben im Spektrogramm des Metalls nur wenige, an sich sehr starke Linien

[1]) Diese Arbeit bildet die Fortsetzung meiner vor drei Jahren begonnenen Untersuchungen über die Brauchbarkeit der Spektralanalyse zur quantitativen chemischen Analyse [vgl. *Z. anorg. u. allg. Chem.* 142 (1925), 383]. Es ist mir eine angenehme Pflicht, der „Deutschen Gesellschaft für Metallkunde" meinen Dank zu sagen für ihre Bemühungen, mir reine Metalle und Material zu den Versuchen zu verschaffen. Die Arbeiten werden weiter fortgesetzt werden. W. Gerlach-Tübingen.

der Verunreinigung zurück: Les raies ultimes. Nach HARTLEY [1]), LEONARD, POLLOK [2]) und zuletzt DE GRAMONT [3]) ist dann in einer Probe ein bestimmter Prozentsatz einer Verunreinigung enthalten, wenn eine vorgegebene Spektrallinie im Linienspektrum des Zusatzes eben nicht mehr auftritt, und noch eine genau definierbare Anzahl von Linien vorhanden ist. Dieses Kriterium ist von den Versuchsbedingungen in weiten Grenzen abhängig, und deshalb ist das gesamte Tabellenwerk der raies ultimes nur für die Apparatur und die Normalbedingungen brauchbar, unter denen es entstanden ist. Nach dem von Professor GERLACH[4]) ausgearbeiteten Verfahren stellt man sich Eichsubstanzen her durch Zusatz von beispielsweise 1%, 0,1%, 0,01% usw. des quantitativ nachzuweisenden Elementes zur Grundsubstanz und vergleicht eine Linie des Zusatzes mit einer benachbarten, möglichst intensitätsgleichen Linie der Grundsubstanz. Durch Vergleich dieses Linienpaares in den Spektren der Eichsubstanzen und der Probe erhält man das quantitative Ergebnis. Dieses Verfahren ist auf jede Versuchsanordnung anwendbar. Für die im folgenden mitzuteilende absolute Methode bildet es den Ausgangspunkt.

Die Hauptschwierigkeiten der Methode von DE GRAMONT liegen darin, daß die Intensitäten von Spektrallinien, also auch der raies ultimes stark von der Art der elektrischen Anregung abhängen und sich außerdem mit den selektiven Eigenschaften von Spektrograph und Platte verändern. Eine große Rolle für den Augenblick des Verschwindens der letzten Linie spielen vor allem die in den Spektrographen eintretende und photographisch wirksame Intensität des Funkenlichtes, die Belichtungszeit der Platte und ihre Entwicklung.

Insbesondere ist es generell nicht gleichgültig, in welcher Grundsubstanz man einen bestimmten Zusatz nachweist.

Die Spektrallinien ein und desselben Zusatzes können bei ganz denselben elektrischen und optischen Bedingungen sehr wohl in der einen Grundsubstanz bei Unterschreitung einer Konzentrations-

[1]) W. N. HARTLEY, *Roy. Soc. Phil. Trans.* (1884), S. 50.

[2]) I. H. POLLOK, A. G. G. LEONARD, *Roy. Dublin Soc. Proc.* (1907) Nr. 17 u. 18.

[3]) A. DE GRAMONT, z. B. *Compt. rend.* [6] **159**, 171, 1106; F. TWYMAN, Wavelength Tables for Spektrum Analysis, London 1923 (Literaturquelle); F. LÖWE, Techn. Fortschrittsberichte, Bd. VI. Dresden und Leipzig 1925.

[4]) W. GERLACH, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **142** (1925), 383 ff. (im folgenden stets als „l. c." bezeichnet).

schwelle verschwinden, die höher oder tiefer liegt, als in einer anderen Grundsubstanz. Es ist aber sehr wesentlich zu bemerken, daß solche Empfindlichkeitsuntersuchungen nur dann einen bestimmten Sinn erhalten, wenn die Konzentration in Atomzahlprozenten gemessen wird; denn für die Quantität der Lichtemission ist nicht die Masse der Substanz, sondern die Anzahl der Atome bestimmend.[1])

Die Grenzkonzentration, bei der sich eine raie ultime noch erkennen läßt, ist fernerhin abhängig von der Größe der Kapazität und Selbstinduktion im Entladungskreise.

Wenn wir das Spektrum des Bleifunkens einmal so photographieren, daß wir bei eingeschalteter großer Selbstinduktion keine Kapazität, ein andermal eine Leidener Flasche (3000 cm Kap.) und zuletzt drei Flaschen (9000 cm Kap.) parallel schalten, so werden die Linienspektren mit größerer Kapazität weit intensiver, selbst wenn z. B. bei 0 Flaschen 60 Sek., bei einer Flasche 6 Sek., bei 3 nur 1,5 Sec. belichtet wird. Das Bandenspektrum wird jedoch mit vergrößerter Kapazität bei den oben gewählten Belichtungszeiten viel schwächer. Deshalb arbeitet man, um letzte Linien bei möglichst tiefen Konzentrationen zu beobachten, mit großer Kapazität, so daß die Banden zugunsten des Linienspektrums zurückgedrängt werden, und dabei noch der Vorteil kürzerer Belichtung erwächst.

Das Verringern oder Ausschalten von Selbstinduktion läßt die Luftlinien und überhaupt den Untergrund stark hervortreten, so daß trotz dem Nachteil einer etwas vergrößerten Belichtung möglichst große Selbstinduktion vorteilhaft ist. Die Einschaltung von großer Selbstinduktion schwächt auch die in den meisten Fällen zum Vergleich doch unbrauchbaren Funkenlinien und bedingt überhaupt weit gleichmäßigeren Funkenübergang.

Für die Regel wählt man also große Kapazität und große Selbstinduktion. So erhält man intensive Linienspektren auf klarem Grunde. Die Kapazität bestand im Normalfall aus zwei parallel geschalteten Leidener Flaschen von je 3000 cm und die Selbstinduktion aus einer Spule von 10 cm Durchmesser, 25 cm Länge und etwa 100 Windungen in 2 Lagen ($L = 0{,}0002$ Henry).

---

[1]) Auf diese Frage werden wir in der dritten Mitteilung näher eingehen; für die hier zu besprechende Methode ist sie irrelevant. Vgl. auch W. Gerlach, l. c. S. 389—390.

II. Die absolute Methode.

Aus den oben angeführten Gründen erscheint es schlechterdings fast unmöglich, ohne eigene Hilfsuntersuchungen einzig und allein aus tabellarischen Angaben oder auch ohne Herstellung von Eichsubstanzen, die oft sehr mühsam und zeitraubend ist, Analysen quantitativ auszuführen. Doch soll in folgendem gezeigt werden, daß es trotzdem in einigen Fällen gelungen ist, Tabellen anzugeben, mit deren Hilfe man in der Lage ist, ohne jegliche Voruntersuchung solche quantitative Nachweise ziemlich genau und in kürzester Zeit zu führen.

Die Spektra von Zinnproben mit — in geometrischer Reihe — abnehmendem Bleigehalt (also 10; 3,16; 1 . . . 0,001 Atomprozente Pb in Sn) wurden untereinander auf eine Platte aufgenommen. In dieser „Eichskala" wird nun bei irgendeiner Konzentration Sn + p% Rb eine bestimmte Bleilinie mit einer benachbarten Zinnlinie ein gewisses Intensitätsverhältnis haben. Dieses wird aber im allgemeinen bei der gleichen Konzentration keineswegs unter allen Umständen konstant bleiben. Nehmen wir z. B. nur an, die eine von den beiden Linien sei eine Funken-, die andere eine Bogenlinie[1]), so genügt es, einige Windungen Selbstinduktion aus dem Entladungskreise auszuschalten; schon wird sich die Funkenlinie gegenüber der Bogenlinie verstärken. Ganz allgemein können Änderung der Kapazität oder Selbstinduktion, Verwendung von nicht gleichgebauten Transformatoren (Induktorien), verschiedene Stromstärken im Primärkreise, und dgl. mehr, dieses Intensitätsverhältnis modifizieren.

Nun zeigen sich aber im Spektrum des durch Blei verunreinigten Zinn einige wenige Linienpaare, — also je eine Zinn- und eine Bleilinie — deren Intensitätsverhältnis sich gegenüber Veränderungen der Entladungsbedingungen als invariant erweist. Solche Paare nennen wir homologe Linien. Gleichen wir nun die Konzentration Sn + n% Pb so ab, daß gerade dabei die Zinnlinie und die Bleilinie eines solchen homologen Paares intensitätsgleich werden, so haben wir gewisse absolute Fixpunkte für die praktische Ausführung solcher Analysen. Denn immer, ganz gleichgültig unter welchen Entladungsbedingungen man arbeitet, ist der Prozentsatz von n% Pb in Sn vorhanden, wenn die Sn-Linie gleiche Intensität wie die Pb-Linie besitzt.

Um auch von der optischen Anordnung und den selektiven

[1]) Funkenlinien sind bekanntlich die Spektrallinien des ionisierten, Bogenlinien die des neutralen Atoms.

Eigenschaften von Spektrograph und Platte unabhängig zu sein, sollen nur solche Linienpaare ausgewählt werden, bei denen der Abstand $\Delta\lambda$ ihrer Komponenten möglichst klein ist. Dann wird für beide Spektrallinien λ_{Pb} und λ_{Sn} die photographische Empfindlichkeit, die Dispersion und Absorption annähernd dieselbe sein, und man wird auch bei Abbildung des Funkens auf den Spalt von der Verwendung eines Quarz-Flußspat-Achromaten absehen können, wenngleich es weit vorteilhafter ist, überhaupt ohne Abbildung des Funkens zu arbeiten.

Tabelle der homologen Linienpaare in den Spektren des durch Blei verunreinigten Zinn.

Wellenlänge der Linien in Å.-E.	Intensitätsgleich bei Atomproz. Pb	Abstand $\Delta\lambda$	Bemerkungen
λ Pb = 2833 λ Sn = 2851	10	18	es ist recht kurz zu belichten, daß die Intensitäten zur Prüfung auf Gleichheit abgeschwächt werden — mäßig invariant.[1])
λ Pb = 2663 λ Sn = 2661	10	2	Bei kleinem Auflösungsvermögen des Spektrographen nicht getrennt L sehr invariant.
λ Pb = 2802 λ Sn = 2851	3	49	Sehr invariant.
λ Pb = 4058 λ Sn = 3801	2	257	Kurz belichten — großes $\Delta\lambda$ — sehr invariant.
λ Pb = 2614 λ Sn = 2594	1,3	20	Intensitätsgleichheit sehr gut beobachtbar — äußerst invariant.
λ Pb = 2823 λ Sn = 2765	1,3	58	Gleichheit läßt sich bei reichlicher Belichtung sehr gut beobachten — sehr invariant.
λ Pb = 2873 λ Sn = 2765	0,6	108	
λ Pb = 2802 λ Sn = 2765	0,1	37	
λ Pb = 4058 λ Sn = 3656	0,06	404	Nicht zu kleine Selbstinduktion im Sekundärkreis — ziemlich invariant.
λ Pb = 2614 λ Sn = 2637	0,02	23	Lange Belichtung — die Linien haben ziemlich verschiedenes Aussehen — mäßig invariant.

[1]) Gemeint ist invariant einer Veränderung der Entladungsbedingungen gegenüber.

Tabelle der homologen Linienpaare in den Spektren des durch Zinn verunreinigten Blei.

Wellenlänge der Linien in Å.-E.	Intensitätsgleich bei Atomproz. Sn	Abstand $\Delta\lambda$	Bemerkungen
λ Sn = 2572 λ Pb = 2629	10	57	Nicht zu kurz belichten — äußerst invariant.
λ Sn = 2422 λ Pb = 2412	5	10	Äußerst invariant.
λ Sn = 2572 λ Pb = 2657	0,6	85	Stark belichten — sehr invariant.
λ Sn = 2422 λ Pb = 2389	0,6	33	Stark belichten — sehr invariant.
λ Sn = 2707 λ Pb = 2629	0,4	78	Äußerst invariant.
λ Sn = 2355 λ Pb = 2389	0,2	34	Stark belichten — ziemlich invariant.
λ Sn = 2707 λ Pb = 2657	0,04	50	Stark belichten — sehr invariant.

In den vorstehenden Tabellen sind diese homologen Linienpaare, die in den Spektren von Sn + n% Pb und Pb + n% Sn auftreten, zusammengestellt.

Die Prüfung der einzelnen Linienpaare auf Invarianz des Intensitätsverhältnisses ihrer Komponenten geschah bei den Konzentrationen Sn + a% Pb (bzw. Pb + b% Sn), bei welcher Intensitätsgleichheit im homologen Paar vorhanden war. Es wurden Spektren von Sn + a% Pb (bzw. Pb + b% Sn) aufgenommen unter systematischer Variation von Kapazität und Selbstinduktivität (Kapazität zwischen 0 und 12000 cm; Selbstinduktion zwischen 0 und 500000 cm).[1]) Auch wurden Aufnahmen mit einem anderen Induktorium und bei veränderter Primärstromstärke hergestellt. Die Paare, in denen dabei am wenigsten das Intensitätsverhältnis ihrer Komponenten variierte, wurden für die Tabellen ausgewählt.

Nebenbei sei folgendes bemerkt:

Man kann in den meisten Fällen die Entladungsbedingungen ohne eine Überfülle von Vorschriften, die die Apparatur betreffen und die in der Hauptsache doch nicht mit einfachen Mitteln einzuhalten sind, in ziemlich engen Grenzen reproduzieren. Man

[1]) Eigeninduktivität und Eigenkapazität des Sekundärkreises ist nicht berücksichtigt.

braucht nur das Intensitätsverhältnis einer von den Entladungsbedingungen stark abhängigen Funkenlinie zu einer Bogenlinie im Spektrum irgendeiner geeigneten Substanz anzugeben und vor den Analysenaufnahmen Kapazität und Selbstinduktion so abzugleichen, daß dieses Intensitätsverhältnis wieder auftritt. Und zwar sind die Entladungsbedingungen, die bei den Aufnahmen zur Herstellung der Tabellen konstant gehalten wurden, dadurch reproduzierbar, daß man Kapazität und Selbstinduktion so lange variiert, bis im Spektrum des Zinn die Intensitäten annähernd gleich werden von der

Funkenlinie = 3352 Å.-E.
und der Bogenlinie = 3331 Å.-E.

Der Vergleich der beiden genannten Linien 3352 und 3331 kann nur dann richtig ausgeführt werden, wenn bei der Spektralaufnahme der Funke nicht durch eine Linse auf den Spalt des Spektrographen abgebildet wurde, sondern sich einfach in der optischen Achse des Kollimatorrohres (vgl. Fig. 3) befand. Denn bekanntlich entstehen die Funkenlinien hauptsächlich hart an den Elektroden, während die Bogenlinien ziemlich gleichmäßig in der ganzen Dampfschicht zwischen den Elektroden ihren Ursprung haben. Das obere und untere Ende des Spaltes wird also bei Abbildung von der Funkenlinie 3352 ziemlich intensives Licht erhalten, während die Spaltmitte davon fast völlig frei bleibt. Die auf der Platte erscheinende Linie ist der stigmatischen Abbildung wegen aber doch nur ein monochromatisches Bild des Spaltes, und ihr Aussehen ist demnach durch Fig. 2a gegeben, wenn die Intensitäten durch die jeweiligen Breiten der Linien dargestellt werden. Es ist evident, daß ein Intensitätsvergleich von 3352 mit 3331 unter solchen Umständen unmöglich ist. Bilden wir den Funken dagegen nicht auf den Spalt ab, so hat die Funkenlinie ein rechteckiges, gleichmäßig geschwärztes Aussehen; wir erhalten gewissermaßen ein Integral der jeweiligen partiellen Intensitäten über die ganze Spalthöhe (Fig. 2b). Jetzt besteht eine Vergleichsmöglichkeit der zwei Linien.

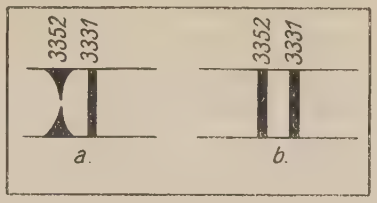

Fig. 2.

Bei der Anordnung des Funkens zur Reproduzierung der Entladungsbedingungen müssen wir ferner berücksichtigen, daß von einem jeden Punkte der Funkenstrecke, insbesondere von den

Elektrodenenden die Lichtstrahlen, die durch den Spalt hindurch treten, auch noch durch das Innere der Blende B (Fig. 3) gehen müssen und nicht an der Blende oder an der Wand des Kollimatorrohres abgeschirmt werden dürfen. Sonst würden offenbar die Funkenlinien gegenüber den Bogenlinien benachteiligt werden. Denn von den durch die Spaltfläche begrenzten Lichtkegeln ersterer Linien würde mehr abgeschirmt werden, weil die Erregungszentren maximaler Intensität — also die Kegelspitzen — an den Elektroden sitzen. Dies läßt sich dadurch vermeiden, daß für die Reproduktionsaufnahmen die Funkenstrecke (F_1) in genügende Entfernung vom Spalt gebracht wird (nach F_2).

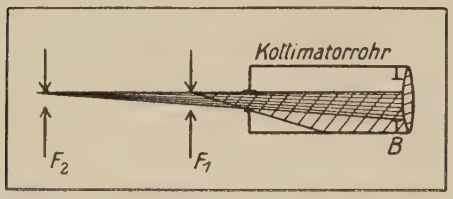

Fig. 3.

Praktisch braucht also das homologe Linienpaar gegenüber einer extremen Änderung der Entladungsbedingungen gar nicht so invariant zu sein, wenn man nur die Entladungsbedingungen in der angegebenen Weise reproduziert, was höchst einfach ist. Man geht also folgendermaßen vor:

Vor der Ausführung der Analysen werden auf einer Platte eine Anzahl Zinnspektren entworfen, wobei zu der festen Kapazität von 6000 cm die Selbstinduktion des Entladungskreises systematisch variiert wird. Dasjenige Spektrum, in dem die Funkenlinie 3352 mit der Bogenlinie 3331 intensitätsgleich ist, wird gesucht. Die zu dieser Spektralaufnahme gehörigen Entladungsbedingungen (Kapazität und Selbstinduktion) werden nun wieder hergestellt und für alle späteren Untersuchungen und Analysenaufnahmen belassen. Ist nun ein gewisser Zusatz in einem Metall quantitativ nachzuweisen, so wird in der unter genannten Bedingungen entstandenen Spektralaufnahme der Probe dasjenige homologe Linienpaar ausgesucht, dessen Komponenten intensitätsgleich sind. Aus der Tabelle läßt sich dann der zugehörige Wert der Verunreinigung in Atomprozenten entnehmen. Eventuell wird zwischen zwei Paaren interpoliert.

Zur Beurteilung der Genauigkeit der absoluten Methode ist außer der Art der Intensitätsmessung noch wesentlich zu berücksichtigen: absolute und relative Empfindlichkeit der Zusatzlinien. Absolut empfindlich ist eine Spektrallinie dann, wenn sie bei sehr geringer Konzentration noch auftritt. Relative Empfindlichkeit be-

sitzt eine Linie, wenn sie mit langsam abnehmender Konzentration K rasch an Intensität I verliert, also der Differentialquotient dI/dK möglichst groß ist. Dabei kann eine äußerst starke Linie beide Eigenschaften miteinander verbinden, wie z. B. die Bleilinie 4058. Es kommt aber auch vor, daß Spektrallinien ein und desselben Zusatzes ganz verschiedene Art und Größe der Empfindlichkeit besitzen. Die Resonanzlinie 2537 des Quecksilbers z. B. tritt in Zinn und Wismut noch bei 0,002% Hg als „raie ultime" auf, besitzt also äußerst große absolute Empfindlichkeit, wogegen die Quecksilberlinien 2967, 3132, trotzdem sie bei 10% Hg stärker sind als jene, schon bei 0,05% Hg zum Verschwinden neigen. Eben diese zwei Linien besitzen große Relativempfindlichkeit, während dI/dK für 2537 sehr klein ist.

Um schließlich zur Analyse zurückzukehren, ist es einleuchtend, bei nicht zu kleinen Zusätzen als Vergleichslinien solche großer Relativempfindlichkeit auszuwählen, und sich erst bei den kleinsten Spuren mit „absolut" empfindlichen Linien zwangsweise zu begnügen.

III. Weitere Analysentabellen.

Zu den Ausführungen des vorigen Kapitels, die mehr methodischer Art waren, seien hier noch einige weitere Analysentabellen gegeben, mit deren Hilfe sich das absolute Verfahren bequem ausführen läßt. In der Grundsubstanz Zinn sollen zunächst die zwei Metalle Wismut und Cadmium als Zusätze quantitativ erfaßt werden. Der Nachweis von Blei in Zinn ist schon oben illustriert.

In der Spalte „Bemerkungen" der Tabellen ist angegeben, welche Belichtungszeit der Platte für die Beobachtung des betreffenden Paares am günstigsten ist, und wie groß die Invarianz des Intensitätsverhältnisses zweier homologer Linien gegenüber einer starken Veränderung der elektrischen Entladungsbedingungen gefunden wurde. Unter Fixpunkt verstehen wir ferner die Konzentration, bei der die Komponenten des homologen Paares intensitätsgleich werden.

Der Nachweis von Wismut in Zinn läßt sich im allgemeinen genau ausführen, weil für die Analyse ziemlich viele über alle Konzentrationsbereiche gleichmäßig verteilte homologe Paare zur Verfügung stehen.

Analysentabelle zum Nachweis von Bi in Sn.

Wellenlänge der Linien in Å.-E.	Intensitäts-gleich bei Gewichtsproz. Bi	Linien-abstand $\Delta\lambda$	Bemerkungen
λ Bi = 3068 λ Sn = 3009	10	59	Sehr kurz belichten — sehr invariant.
λ Bi = 2697 λ Sn = 2765	7	68	Reichlich belichten — Fixpunkt sehr scharf — äußerst invariant.
λ Bi = 2938 λ Sn = 3142	3	204	Fixpunkt sehr scharf — sehr invariant.
λ Bi = 2628 λ Sn = 2637	0,7	9	Stark belichten — Fixpunkt unscharf, wegen des verschiedenen Aussehens der Linien — ziemlich invariant.
λ Bi = 2938 λ Sn = 2765	0,7	173	Fixpunkt sehr scharf — äußerst invariant.
λ Bi = 3068 λ Sn = 3142	0,2	74	Fixpunkt sehr scharf — sehr invariant.
λ Bi = 3019 λ Sn = 3219	0,04	151	Stark belichten — mäßig invariant.
λ Bi = 3068 λ Sn = 3224	0,007	156	Sehr stark belichten — ziemlich invariant.

Die Untersuchung auf Zusätze von Cadmium in Zinn läßt sich vorzüglich aus dem Grunde genau führen, weil alle in der Tabelle angegebenen Cd-Linien mit Ausnahme von 2288 eine sehr große Relativempfindlichkeit dI/dK besitzen, und sich so bereits eine kleine Konzentrationsverschiebung durch eine Intensitätsänderung der Cd-Linien (gegenüber den Sn-Linien) bemerkbar macht; außerdem sind viele gleichmäßig verteilte homologe Paare vorhanden.

Die Cd-Linien 3611 und 3613 bzw. 3466 und 3468 wurden in unserem Spektrographen nicht mehr getrennt. Bei zu großem Auflösungsvermögen sind die Vergleichslinienpaare in der Tabelle, die als eine Komponente ein solches Multiplett enthalten, unbrauchbar, eine wichtige Vorsichtsmaßregel, auf die auch schon W. Gerlach l. c. hingewiesen hat. In diesem Falle müßten die Fixpunkte für jede Linie des Multipletts gesondert festgestellt werden.

Die Absorptionslinie 2288 Cd besitzt mit 2282 Sn deshalb keinen scharfen Fixpunkt, weil ihre Relativempfindlichkeit auffallend klein ist. Überhaupt gilt ganz allgemein: Alle Absorptionslinien eines Zusatzes Z besitzen gegenüber den übrigen Z-Linien eine aus-

Analysentabelle zum Nachweis von Cd in Sn.

Wellenlänge der Linien in Å.E.	Intensitätsgleich bei Gewichtsprz. Cd	Linienabstand $\Delta\lambda$	Bemerkungen
λ Cd = 3404 λ Sn = 3331	10	73	Kurz belichten — Fixpunkt scharf — äußerst invariant.
λ Cd = 3404 λ Sn = 3656	2	252	Fixpunkt scharf — ziemlich invariant.
λ Cd = 3404 λ Sn = 3142	1,5	262	Fixpunkt sehr scharf — äußerst invariant.
λ Cd = 3404 λ Sn = 3219	0,5	185	Lang belichten — Fixpunkt sehr scharf — äußerst invariant.
λ Cd = 3466 3498 λ Sn = 3656	0,3	189	Fixpunkt etwas unscharf — sehr invariant.
λ Cd = 3611 3613 λ Sn = 3656	0,2	44	Fixpunkt etwas unscharf — sehr invariant.
λ Cd = 3466 3468 λ Sn = 3219	0,15	248	Lang belichten — Fixpunkt scharf — sehr invariant.
λ Cd = 3404 λ Sn = 3224	0,1	180	Lang belichten — Fixpunkt sehr scharf — äußerst invariant.
λ Cd = 3466 3468 λ Sn = 3224	0,05	243	Lang belichten — Fixpunkt scharf — sehr invariant.
λ Cd = 2288 λ Sn = 2282	0,01	6	Äußerst lang belichten — Fixpunkt etwas unscharf — 2288 Cd muß von 2287 Sn getrennt sein — sehr invariant.

gesprochen geringe Relativempfindlichkeit.[1]) An der Resonanzlinie des Quecksilbers 2537 haben wir dies schon oben gezeigt. Unter den Spektrallinien des Cadmiums sind es die vier Linien: 2144, 2265, 2289, 3261, deren relative Empfindlichkeit ausgezeichnet kleine Werte besitzt. Ihre Termbezeichnungen (PASCHEN) gehen aus folgender Tabelle hervor:

Bogenspektrum		Funkenspektrum	
2289	$1\,S - 2\,p$	2265	$1\,S - 2\,p_2$
3261	$1\,S - 2\,p_2$	2144	$1\,S - 2\,p_1$

Diese genannten Linien haben also zum Endniveau den $1\,S$ $(1s)$ Zustand, den Grundzustand des normalen bzw. des einfach ionisierten

[1]) Vgl. auch die Bemerkungen über die Umkehr der Grundlinien bei W. GERLACH, l. c., S. 398.

Atoms. Sie sind aber auch die einzigen dieser Art, die in dem untersuchten Spektralbereiche von 3700—2100 Å.-E. existieren.

Für die Möglichkeit einer weiteren Methode zur quantitativen Analyse ist schließlich noch folgendes von Interesse: Die beiden Funkenlinien des Cadmiums 2313 und 2265 sind in ziemlich weiten Grenzen homolog und ihr Abstand $\Delta\lambda = 48$ Å.-E. ist nicht beträchtlich. Da nun dI/dK von 2313 sehr viel größer als dI/dK von 2265 ist, so könnte man aus dem jeweiligen Intensitätsverhältnis dieser beiden Linien, das ja für ganz bestimmte Konzentrationen charakteristisch ist, den Gehalt an Cadmium in beliebigen Grundsubstanzen bestimmen.

Analysentabelle zum Nachweis von Bi in Pb.

Wellenlänge der Linien in Å.-E.	Intensitätsgleich bei Gewichtproz. Bi	Linienabstand $\Delta\lambda$	Bemerkungen
λ Bi = 2731 λ Pb = 2657	5	74	Fixpunkt scharf — stark belichten — ziemlich invariant.
λ Bi = 2781 λ Pb = 2657	1,5	124	Fixpunkt etwas unscharf — stark belichten — ziemlich invariant.
λ Bi = 3025 λ Pb = 3221	1,5	196	Fixpunkt scharf — sehr invariant.
λ Bi = 3068 λ Pb = 3221	0,07	153	Fixpunkt scharf — sehr invariant.

Für den Nachweis von Wismut in Blei sind in der dritten Tabelle die homologen Vergleichslinien zusammengestellt. Diese wenigen Paare reichen nicht aus, um eine feine, abgestufte Analyse auszuführen. Hier versagt also die einfache Methode. Im folgenden Kapitel werden wir ein Verfahren erläutern, das einen quantitativen Nachweis von Wismut in Blei ziemlich genau gestattet.

IV. Die Erweiterung der absoluten Methode durch das substituierte Hilfsspektrum.

Die absolute Methode läßt sich nur dann mit Erfolg verwenden, wenn im Spektrum der Probe eine größere Anzahl homologer Paare vorhanden ist. Existieren aber bloß wenige Paare — oder gar nur ein einziges — so müßten Tabellen angelegt werden, die Intensitätsverhältnisse enthalten. In diesem Falle wären bei jeder Analyse die Vergleichslinien photometrisch auszuwerten. Lassen sich aber überhaupt keine Linien finden, die den Forderungen eines homo-

logen Paares einigermaßen genügen, oder soll die zeitraubende und schwierige Arbeit der Photometrie vermieden werden, so können die angegebenen Methoden überhaupt nicht zur Ausführung kommen.

Nun hat es sich aber durch geeignete Substitutionen von Hilfsspektren doch ermöglichen lassen, die absolute Methode so zu erweitern, daß ihre ganz generelle Verwendung für alle Metallanalysen keiner prinzipiellen Einschränkung mehr unterliegt.

Zur Erläuterung diese Verfahrens wählen wir einen extremen Fall. Das Spektrum der Grundsubstanz G, in der eine Verunreinigung Z nachzuweisen ist, besitze in einem bestimmten Spektralbereiche einige wenige, meist sehr starke Spektrallinien. Die Linien der Zusatzsubstanz, deren Intensitäten bei geringer Konzentration $G + a\%\, Z$ ziemlich klein sind, haben aber in ihrer Nachbarschaft keine Linien von G, mit ihnen also keine „absoluten Fixpunkte" im Sinne der Methode des Abschnittes II, die für bestimmte Konzentrationen charakteristisch sind. Der Kern der neuen Methode besteht nun darin, daß über das aufgenommene Spektrum $G + a\%\, Z$ in zeitlicher Folge, aber genau auf die gleiche Stelle der Platte ein möglichst linienreiches Hilfsspektrum H entworfen wird. Dieses substituierte Spektrum wird nun mit dem der Grundsubstanz fest verkoppelt. Dann ist die resultierende Wirkung des Hilfsspektrums für unsere Zwecke gerade so, als ob die Linien der Grundsubstanz einfach vermehrt wären. Durch passende Wahl des Stoffes H für das Substitutionsspektrum läßt sich dann stets erreichen, daß möglichst viele Vergleichslinien für die Analyse geliefert werden.

Die Schwierigkeit der Methode liegt nun offenbar in der Art der festen Verkoppelung. Doch ist diese, wie jetzt gezeigt werden soll, mühelos zu überwinden. Prinzipiell könnte diese Fixierung von Substitutionsspektrum zu Grundsubstanzspektrum dadurch geschehen, daß für diese zwei Aufnahmen bei vollkommen konstant gehaltener optischer und elektrischer Anordnung ein normales Verhältnis der Belichtungszeiten tabellarisch festgelegt wird. Doch bringt die bekannte Inkonstanz des Funkenlichtes ein solches Vorgehen zum Scheitern. Vielmehr werden die beiden Linienspektren von G und H so miteinander verkoppelt, daß gefordert wird: das Verhältnis der Belichtungszeiten werde so lange variiert, bis eine genau definierte Linie der Grundsubstanz mit einer ebenso bestimmten Linie des Hilfsspektrums intensitätsgleich wird. Dieses Linienpaar nennen wir das Koppelungs- oder Fixierungspaar. Dabei sollen die Kom-

ponenten dieses Paares von den Entladungsbedingungen möglichst unabhängig sein. Gewöhnlich ist daher dieses Koppelungspaar auch eine homologes Paar in den Spektren $G + b\%\, H$.

An der schematischen Fig. 4 seien diese Verhältnisse veranschaulicht. Es sind dort drei Spektren untereinander gezeichnet; dabei bedeuten die Längen der gezeichneten Linien die Intensitäten derselben. Die mit G bezeichneten Linien sollen der Grundsubstanz, die mit Z bezeichneten dem quantitativ zu bestimmenden Zusatze

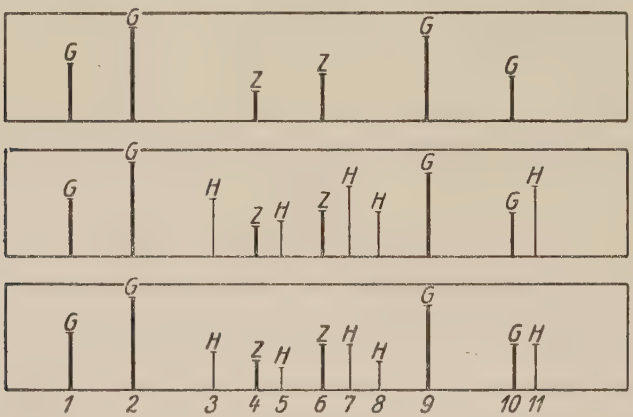

Fig. 4.

und die mit H bezeichneten schließlich dem Hilfsmetall angehören. Wir erkennen aus dem oberen Spektrum von $G + a\%\, Z$, daß für die Zusatzlinien 4 und 6 keine Vergleichslinien der Grundsubstanz von der geforderten Art existieren. Im mittleren Teile der Figur ist das Hilfsspektrum einer hierzu geeigneten Substanz H über das ursprüngliche zunächst beliebig entworfen. In der Umgebung der Zusatzlinien 4 und 6 tritt jetzt eine Anzahl möglicher Vergleichslinien von H auf (z. B. 3, 5, 7, 8). Zur gegenseitigen Fixierung dieser Spektren wird nun die Belichtungszeit so gewählt, daß die homologen Linien 10 und 11 intensitätsgleich werden; dies ist im unteren Spektrum gezeichnet. Es läßt sich nun stets so einrichten, daß die Z-Linien 4 und 6 mit einigen benachbarten H-Linien wenigstens in engeren Grenzen homolog sind. Da wir aber nach Kapitel 2 die Entladungsbedingungen reproduzieren können, so brauchen die Komponenten der Vergleichs- und Fixierungspaare nur einigermaßen invariante Intensitätsverhältnisse besitzen.

Von der optischen Anordnung, der Art der Abbildung, von den Eigenschaften der Linsen, Prismen und Platten sind wir aber bei

dem eingeschlagenen Verfahren völlig unabhängig, sofern wir nur in der Zeit zwischen den beiden Spektralaufnahmen von Probe und Hilfssubstanz diese Verhältnisse konstant lassen, was stets möglich ist. In folgendem geben wir eine Tabelle für den quantitativen Nachweis von Wismut in Blei, bei dem die gewöhnliche absolute Methode aus Mangel an homologen Vergleichspaaren versagt. Als Hilfsspektrum H dient das Spektrum des Zinn.

Analysentabelle zum Nachweis von Bi in Pb.

I. Reproduktion der Entladungsbedingungen:
λ Sn = 3352 Å.-E.
λ Sn = 3331 Å.-E.
} müssen gleiche Intensität besitzen,
bei der Kapazität im Entladungskreis $C = 6000$ cm.

II. Fixierung des Hilfsspektrums (Sn)
λ Sn = 2422 Å.-E.
λ Pb = 2412 Å.-E.
} müssen gleiche Intensität besitzen;
dies tritt ungefähr ein bei dem Verhältnis der Belichtungszeiten B:
$B_{Pb+a\%Bi} : B_{Sn} = 12 : 1$.

III. Vergleichspaare

Wellenlänge der Linien in Å.-E.	Intensitätsgleich bei % Bi	Linienabstand $\Delta\lambda$	Bemerkungen
λ Bi = 2938 oder 2898 λ Sn = 2863	10	75 35	Fixpunkt sehr scharf — sehr invariant.
λ Bi = 2938 oder 2898 λ Sn = 3009	6	71 111	Fixpunkt scharf — sehr invariant.
λ Bi = 2731 λ Sn = 2765	3	34	Fixpunkt sehr scharf — reichlich belichten — mäßig invariant.
λ Bi = 3068 λ Sn = 3175	3	107 107	Fixpunkt sehr scharf — sehr kurz belichten — sehr invariant.
λ Bi = 2938 oder 2898 λ Sn = 2851	1,5	87 47	Fixpunkt sehr scharf — sehr invariant
λ Bi = 3068 λ Sn = 3009	1	59	Fixpunkt scharf — sehr invariant.
λ Bi = 3025 λ Sn = 3142	0,58	117	Fixpunkt scharf — große Selbstinduktion — ziemlich invariant.
λ Bi = 2938 λ Sn = 3142	0,5	204	Fixpunkt sehr scharf — ziemlich invariant.
λ Bi = 2938 λ Sn = 2765	0,1	173	Fixpunkt sehr scharf — stark belichten — sehr invariant.
λ Bi = 3068 λ Sn = 3142	0,015	74	Fixpunkt sehr scharf — sehr invariant.
λ Bi = 3068 λ Sn = 3219	0,004	151	Stark belichten — mäßig invariant.

Die praktische Ausführung einer solchen Analyse geschieht folgendermaßen: Nach Reproduzierung der Entladungsbedingungen werden auf eine Platte eine Anzahl Spektren von der Probe Pb + x% Bi bei gleicher Expositionszeit B entworfen.[1]) Unter ganz denselben elektrischen und optischen Verhältnissen photographiert man nun auf diese Spektren der Probe Zinnspektren mit Belichtungszeiten, die in engen Grenzen um $B/12$ variiert werden. Nach der Entwicklung der Platte wird dasjenige Spektrum ausgewählt, in welchem die Komponenten des Fixierungspaares intensitätsgleich werden. In eben diesem Spektrum werden jetzt solche homologe Vergleichslinien von Z und H gesucht, die gleiche Intensität besitzen, und der entsprechende Zusatzgehalt aus der Tabelle in Prozenten entnommen.

Im allgemeinen wird man das Zinnspektrum nicht ganz genau auf derselben Stelle der Platte wie das Spektrum der Probe (Pb + a% Bi) entwerfen, sondern man wird gut tun, vor der Aufnahme des Hilfsspektrums die Plattenrahmen des Spektrographen ein wenig nach oben oder unten zu verschieben, so daß die Zinnlinien von den Blei- und Wismutlinien durch verschiedene Höhenlage kenntlich sind. Auch eine sehr kleine Verrückung des Hilfsspektrums in der Dispersionsrichtung kann vorteilhaft sein. Die Zinnlinie 3219 des letzten homologen Paares in unserer Tabelle wird in vielen Fällen (wie z. B. bei uns) mit der Bleilinie 3221 des Spektrums der Probe Pb + a% Bi zusammenfallen; um dies zu vermeiden, verschieben wir die Platte vor der Aufnahme des Zinnspektrums um ein paar Linienbreiten so, daß die Zinnlinien bezüglich dem Pb + a% Bi Spektrum nach etwas kleineren Wellenlängen verlegt werden. Jetzt ist 3219 Sn von 3221 Pb getrennt, und außerdem liegen die beiden Koppelungslinien 2422 Sn und 2412 Pb noch benachbarter als sonst, was für die subjektive Beurteilung der Intensitätsgleichheit dieser Fixierungslinien sehr vorteilhaft ist.

Sind einmal Tabellen geschaffen, so erfordert dieses erweiterte Verfahren kaum mehr Zeit zur Ausführung, als die einfache absolute Methode. Denn in wenigen Minuten können die Hilfsspektren über die der Probe entworfen werden, und der andere Aufwand an Zeit und Arbeit ist der gleiche wie beim einfachen Verfahren.

---

[1]) Da sich die Enden der Elektroden beim Funkenübergang mit Bleioxyden bedecken, so müssen sie womöglich nach jeder Aufnahme gekürzt werden. Sonst treten zwischen 3060—3160 Å.-E. starke Banden auf, die eine Beurteilung der Intensität von 3068 sehr erschweren.

Allerdings ist die Genauigkeit nicht ganz so groß wie bei diesem, da der Vergleich an den Spektrallinien gewissermaßen „zweistufig" ist. Achtet man aber peinlich auf die Intensitätsgleichheit der Koppelungslinien, so kann diese Unsicherheit ziemlich behoben werden; jedenfalls steht sie in keinem Verhältnis zu dem großen Vorteil, überhaupt Analysen auszuführen zu können.

Da sich für jede Kombination $G + x\%\, Z$ ein geeignetes Hilfsspektrum ausfindig machen läßt, so ist dieses Verfahren ganz allgemein verwendbar. Denn um möglichst viele, schwache Vergleichslinien zu schaffen, müssen wir nur das Belichtungsverhältnis $B_{G+x\%Z} : B_H$ recht groß machen und ein Element H wählen, das möglichst rechts im periodischen System steht und deshalb recht linienreich ist. Sollten aber aus irgendeinem Grunde die homologen Vergleichslinienpaare in einer solchen Tabelle trotzdem nicht ausreichen, so wird das Hilfsspektrum mit dem Spektrum der Grundsubstanz nochmals durch ein anderes Fixierungspaar verkoppelt. Nun werden die Komponenten der Vergleichspaare bei einer anderen Konzentration intensitätsgleich werden; für jede weitere Koppelung erhalten wir also ein neues System von Fixpunkten für die Analyse.

Noch eine weitere Schwierigkeit läßt sich durch Einführung eines Substitutionsspektrums beheben. In manchen Analysentabellen könnten noch Fixpunkte für weit geringere Zusätze angegeben werden, wenn es nicht an sehr schwachen Vergleichslinien, von denen man sicher weiß, daß sie der Grundsubstanz angehören, mangeln würde. Nun können wir uns aber derartige Vergleichslinien durch Einführung eines Substitutionsspektrums schaffen. Doch benützen wir nicht ein beliebiges anderes Hilfsspektrum, sondern das der Probe selbst. Wir zeigen dies in folgendem: Die drei letzten homologen Vergleichspaare in den Spektren Sn + $a\%$ Pb sind:

λ Pb = 2802 Å.-E. λ Sn = 2765 Å.-E.	Intensitätsgleich bei Atomproz.: 0,1
λ Pb = 4058 Å.-E. λ Sn = 3656 Å.-E.	Intensitätsgleich bei Atomproz.: 0,06
λ Pb = 2614 Å.-E. λ Sn = 2637 Å.-E.	Intensitätsgleich bei Atomproz.: 0,02

Gerade das allerletzte Paar liefert einen ziemlich unscharfen Fixpunkt, weil die beiden Linien ein ganz verschiedenartiges Aussehen haben, und der Augenblick der Intensitätsgleichheit sich deshalb wenig genau feststellen läßt. Es wäre also wünschenswert, an Stelle dieses letzten Paares ein anderes mit schärferem und womöglich noch tieferliegendem Fixpunkte zu besitzen. Zu diesem Zweck ent-

werfen wir von der Eichsubstanz Sn + 0,01% Pb bei großer Expositionszeit T_1 auf der Platte ein Spektrum I. Jetzt verschieben wir die Platte um ein paar Linienbreiten in der Dispersionsrichtung (nach kleineren oder größeren Wellenlängen), belassen die übrige Anordnung vollständig und nehmen ein Spektrum II derselben Substanz, aber bei der sehr kurzen Belichtung T_2 auf. Die Spektra I und II werden nun so gegenseitig fixiert, daß

die Zinnlinie $\lambda = 2455$ Å.-E. im Spektrum I
mit den Zinnlinien $\lambda = 2484$ Å.-E. } im Spektrum II
$\lambda = 2496$ Å.-E. }

intensitätsgleich wird. Dies tritt ungefähr bei dem Belichtungsverhältnis: $T_1 : T_2 = 10 : 1$ ein. Vergleichen wir jetzt die Pb-Linie 2802 im Spektrum I mit der Zinnlinie 2765 im Spektrum II, so finden wir:

λ Pb = 2802 Å.-E. I } intensitätsgleich bei Atomproz. 0,01;
λ Sn = 2765 Å.-E. II }

ferner erhalten wir für das vorletzte Paar:

λ Pb = 4058 Å.-E. I } intensitätsgleich bei Atomproz. 0,006.
λ Sn = 3656 Å.-E. II }

Diese neuen Fixpunkte geben uns die Möglichkeit, noch sehr kleine Bleispuren in Zinn quantitativ zu erfassen und vervollständigen so unsere ursprüngliche Analysentabellen. Man sieht, daß man die Anwendungsmöglichkeiten dieser Methode — wenn sich die Mühe für gewisse Zwecke lohnt — noch wesentlich erweitern kann.

Die im letzten Abschnitt IV beschriebene Methode macht auf den ersten Blick den Eindruck einer gewissen Kompliziertheit. Doch genügt ein kurzes Einarbeiten, um auch diese Methoden schnell und sicher anzuführen. Zahlreiche Versuche während des letzten Jahres, auch Vergleiche von chemischen Analysen mit spektralanalytischen Ergebnissen haben uns zu der Überzeugung geführt, daß diese Methoden für sehr viele praktische Zwecke vorteilhaft sind. Deshalb übergeben wir hier unsere Vorschriften, die sich als die besten von vielen möglichen von uns probierten Methoden schließlich als praktisch brauchbar und zuverlässig erwiesen haben, der Öffentlichkeit.

Es ist mir ein besonderes Bedürfnis, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Gerlach, für seine freundlichen Anregungen und sein gütiges Entgegenkommen bei der Ausführung dieser Arbeit herzlichst zu danken.

Der quantitative spektralanalytische Nachweis von Blei in Wismut.

Dritte Mitteilung.

Mit 2 Figuren im Text.

I. Erweiterung der bisherigen Methoden.

Als einfache Anwendung der von W. Gerlach[1]) und dem Verfasser[2]) ausgearbeiteten Verfahren der Emissionsspektralanalyse zur quantitativen Bestimmung von Beimengungen in Metallen erläutern wir im folgenden die spektralanalytische Prüfung von Wismut auf Bleizusätze.

Bei der einfachen „absoluten Methode" sind wir zwecks Aufstellung von praktisch brauchbaren Analysentabellen von „Eich-" oder „Normalsubstanzen" ausgegangen, die wir in der Form: Grundsubstanz + n % Zusatz ($n = 10$; 3,1; 1; 0,31 ... usw. Atomproz.) herstellten. In den Spektren dieser Normalsubstanzen suchten wir dann „homologe Linien", d. h. gegen Änderung der Entladungsbedingungen invariante Paare aus je einer Linie der Grundsubstanz und des Zusatzes, aus und verzeichneten deren „Fixpunkte" in einer Tabelle. Fixpunkt bedeutet die Konzentration des Zusatzes, bei der diese homologe Linien intensitätsgleich werden. Diesmal weichen wir von der gewohnten Form ab: Erstens wollen wir zeigen, daß sich die von uns schon aufgestellte Analysentabelle für Sn + x % Pb[3]) für den Nachweis von Pb in Zinn in etwas modifizierter Form auch für den Nachweis von Pb in Wismut verwenden läßt, und so die Möglichkeit besteht, mit einer Analysentabelle ein und denselben Zusatz in verschiedenen Grundsubstanzen nachzuweisen. Zweitens war es uns gar nicht möglich, richtige Eichsubstanzen aus Wismut mit geringen Bleizusätzen herzustellen, da unser zu den Normalsubstanzen

[1]) W. Gerlach, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **142** (1925), 383 ff. („l. c. I").

[2]) E. Schweitzer, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **164** (1927), 127 („l. c. II"). An diese beiden Arbeiten schließen wir hier an.

[3]) Gemeint sind hier und im folgenden, soweit nicht anderes angegeben ist, stets Atomzahlprozente.

verwendetes Kahlbaum-Stangen-Wismut an sich schon zunächst unbekannte Bleimengen enthielt. Schließlich wollen wir zeigen, wie wir eben diesen Bleigehalt quantitativ bestimmen konnten, ohne richtige Vergleichssubstanzen Bi + n% Pb in diesem Konzentrationsbereiche zu besitzen.

Im Gang der Untersuchung wurden zunächst auf eine Platte eine Reihe Spektra von der Eichsubstanz (Sn + 10% Pb) aufgenommen. Mit ungefähr denselben, gering variierten Belichtungszeiten wurden unter oder über jedes einzelne dieser Spektren Spektra

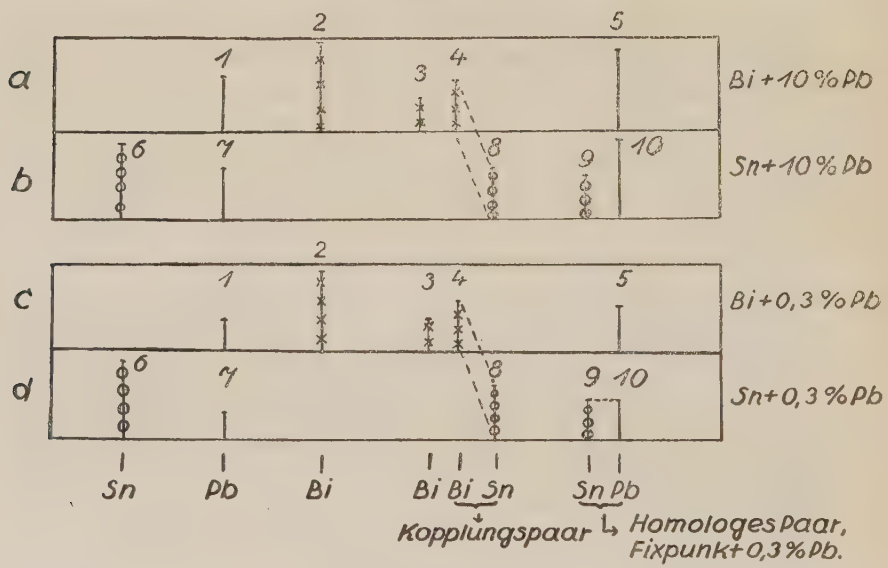

Fig. 1.

von (Bi + 10% Pb) so entworfen, daß die Pb-Linien in beiden Spektren direkt aneinander anschlossen. Dasjenige Spektrenpaar wählen wir nun für die fernere Untersuchung aus, in welchem zwei entsprechende Pb-Linien genau intensitätsgleich sind. Das Verhältnis der Belichtungszeiten für zwei Spektra dieser Art war ungefähr 1 : 1, variierte aber bei den verschiedenen Aufnahmen infolge der Inkonstanz des Funkenlichtes. In der schematischen Fig. 1 *a*, *b* sind zwei solche Spektra gezeichnet; es bedeuten die einfachen Linien die Spektrallinien des Pb, die durchkreuzten die von Bi und die mit Kreisen versehenen die von Sn. Die Längen der Linien seien ein Maß für ihre Intensitäten. Es müssen also intensitätsgleich sein: z. B. 5 und 10; 1 und 7.

Jetzt werden ein für allemal die unter der aufgestellten Voraussetzung entstandenen Spektra der beiden Grundsubstanzen Bi und Sn dadurch gegenseitig fixiert, daß die Intensitätsverhältnisse einiger spektral benachbarter Bi- und Sn-Linien festgehalten werden. Am einfachsten werden 2 Spektrallinien — also je eine Bi- und Sn-Linie —, die gleiche Intensität besitzen, ausgesucht. Wir nennen diese Spektrallinien das erste Koppelungspaar. In der Figur bilden 4 (Bi) und 8 (Sn) ein solches Paar.

In der gleichen Weise wie zuvor photographierten wir nun die Spektra (Sn + 0,3 % Pb) und (Bi + 0,3 % Pb) und achteten peinlich darauf, daß die Komponenten des oben definierten Koppelungspaares 4 (Bi) und 8 (Sn) wieder genau intensitätsgleich waren (Fig. 1 *c, d*). Nun ergab sich für uns das wichtige Resultat, daß auch bei dieser Konzentration sämtliche noch vorhandenen Pb-Linien im Bi-Spektrum mit den entsprechenden im Sn-Spektrum genau intensitätsgleich waren. Natürlich waren sie gegenüber den Pb-Linien in den 10 % Pb-Spektren stark geschwächt. Wir können also sagen, daß Pb in den Grundsubstanzen Bi und Sn gleiche spektrale Relativempfindlichkeit besitzt, weil alle Pb-Linien bei derselben Konzentrationsabnahme des Bleies sowohl in Wismut als auch in Zinn in gleichem Maße geschwächt werden. Diese Definition der Empfindlichkeit bekommt nur dadurch einen bestimmten Sinn, daß die beiden Grundsubstanzspektren für alle Konzentrationen genau in der gleichen Weise verkoppelt sind. Die Verkoppelung so vorzunehmen, daß man festlegt, die beiden Spektra Sn + n % Pb und Bi + n % Pb sollen stets mit gleicher Expositionszeit der Platte aufgenommen werden[1]), leidet an dem Übelstand des inkonstanten und unkontrollierbaren Funkenüberganges.

Als wir aber zu noch geringeren Bleizusätzen übergingen, und die richtig verkoppelten Spektra Sn + 0,03 % Pb und Bi + 0,03 % Pb miteinander verglichen, fanden wir, daß die Intensitäten der Pb-Linien in Bi viel größer waren als in Sn. Blei verhielt sich also scheinbar in Wismut empfindlicher als in Zinn. Dies hatte jedoch nur darin seinen Grund, daß das zur Eichsubstanz verwendete Wismut an sich schon Blei enthielt, und diese Bleimenge gegenüber den synthetischen 0,03 % Pb erheblich ins Gewicht fiel.

---

[1]) Vorausgesetzt sind natürlich gleiche optische Anordung und dieselben Entladungsbedingungen.

II. Bestimmung der Reinheit der Grundsubstanz.

Nun ließ sich das gewonnene Ergebnis, daß in den Grundsubstanzen Sn und Bi die Intensitäten der Spektrallinien von Pb in gleicher Weise von der Konzentration abhängen[1]), dazu benützen, um in dem zu den Eichsubstanzen verwendeten Wismut den Bleigehalt quantitativ zu ermitteln. Hierzu verglichen wir das Spektrum des Kahlbaumwismuts der Reihe nach mit den richtig verkoppelten Spektren Zinn + 0,1 % Pb, Sn + 0,03 % Pb, Sn + 0,01 % Pb. Die in unserem Kahlbaumwismut noch vorhandenen Bleilinien waren nun einerseits stärker als die entsprechenden Pb-Linien in (Sn + 0,03 % Pb), andererseits schwächer als die in (Sn + 0,1 % Pb). Durch Interpolation kommen wir so zu einem Pb-Gehalt unseres Kahlbaumwismuts von 0,06 %.

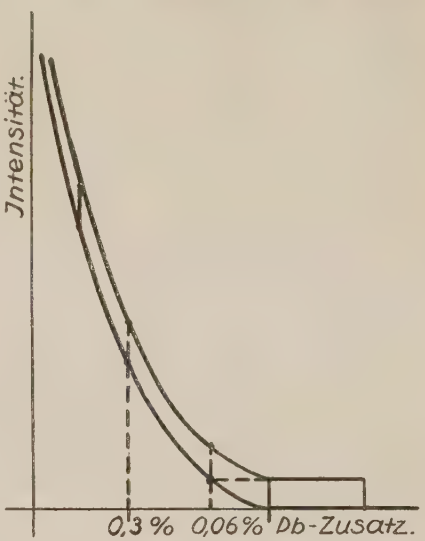

Fig. 2.

In Fig. 2 ist die Intensität einer Bleilinie als Funktion des Bleizusatzes aufgetragen. Die untere Kurve gibt die Intensitätsabnahme mit der wahren Verringerung des Bleigehaltes im Zinn, die obere die Intensitätsabnahme mit der scheinbaren Verringerung des Bleigehaltes im Wismut. Die Ordinatendifferenz bedeutet dann stets die Intensität, welche die Bleilinie im Kahlbaumwismut besitzt. Doch ist diese bei der Konzentration 0,3 % schon nicht mehr von Bedeutung. Denn in unserer aus dem Kahlbaumwismut hergestellten Eichsubstanz Bi + 0,3 % Pb ist der wahre Bleigehalt 0,36 %; er beträgt also nur das 1,2 fache des scheinbaren und kann spektralanalytisch nicht mehr sicher von diesem unterschieden werden.[2])

III. Die Analyse mit der neuen Methode.

Die Analysentabelle für Sn + n % Pb auf Bi + n % Pb zu übertragen, ist nun sehr einfach. Wir haben gesehen, daß für einen

[1]) Prinzipielle Betrachtungen hierzu l. c. I.

[2]) Wenigstens ohne Photometer.

beliebigen, aber gleichen Bleigehalt in Wismut und Zinn jede noch vorhandene Spektrallinie des Bleis in beiden Grundsubstanzspektren genau dieselbe Intensität besitzt, sofern nur in diesen beiden Spektren die Bi–Sn-Koppelungslinien intensitätsgleich sind. Ein homologes Vergleichslinienpaar, dessen Komponenten im Spektrum von Sn + p % Pb gleiche Intensität besitzen, hat also auch im Spektrum von Bi + p % Pb seinen Fixpunkt; nur müssen wir jetzt die betreffende Pb-Linie im (Bi + p % Pb)-Spektrum mit der zugehörigen Sn-Linie im richtig verkoppelten Sn-Spektrum vergleichen. In Fig. 1 z. B. mögen die Linien 9 Sn und 10 Pb ein solches homologes Paar bilden, das bei 0,3 % (im Spektrum *d*) seinen Fixpunkt hat. Wird nun in dem Spektrum einer Probe Bi + x % Pb (Spektrum *c*) die Pb-Linie 5 intensitätsgleich mit der Sn-Linie 9 im richtig verkoppelten Sn-Spektrum, so wissen wir, daß das Wismut 0,3 % Pb enthält.

In der nachstehenden Tabelle sind in der ersten Vertikalreihe nach den Wellenlängen der Vergleichslinienpaare die Fixpunkte für die Analysen Sn + n % Pb aus der früheren Mitteilung l. c. II wiederholt. In der zweiten Kolonne stehen die Fixpunkte der Paare, die für den Nachweis von Blei in Wismut brauchbar sind, wenn wir das Spektrum der Probe mit dem des Zinns durch das am Kopf der Tabelle angegebene Koppelungspaar I verkoppeln. Die dritte Kolonne gibt uns schließlich noch eine Reihe weiterer Fixpunkte, die wir erhalten, wenn wir für die beiden Spektren ein anderes Koppelungspaar II wählen; so erhalten wir für jedes Vergleichspaar einen zweiten Fixpunkt, der, wie sich ergeben hat, um rund eine Zehnerpotenz tiefer liegt als der erste. Das Verhältnis der Belichtungszeiten für die beiden Grundsubstanzspektren ist jetzt ungefähr: $T_{Bi} : T_{Sn} = 8 : 1$.

Die Intensitätsverhältnisse von je 2 Koppelungslinien sind von den Entladungsbedingungen weitgehend unabhängig.

Für die praktische Ausführung einer Analyse bestehen also folgende zwei Möglichkeiten:

Auf einer Platte werden einige Spektren der Probe Bi + x % Pb und hart unter jedes derselben je ein reines Sn-Spektrum bei ungefähr derselben Belichtungszeit der Platte aufgenommen. Das Spektrenpaar, in dem die Koppelungslinien I gleiche Intensität besitzen, wird ausgesucht, und in ihm ein homologes Paar bestimmt, dessen Pb-Linie im Bi-Spektrum mit der zugehörigen Sn-Linie im

Sn-Spektrum intensitätsgleich ist. Aus der zweiten Spalte der Tabelle ergibt sich dann der vorhandene Bleizusatz.

Analysentabelle[1]) zum Nachweis von Pb in Sn und Bi.

Koppelungspaar I: Bi = 2697 ÅE, Sn = 2780 ÅE
Koppelungspaar II: Bi = 2516 ÅE, Sn = 2496 ÅE
} müssen paarweise intensitätsgleich sein.

Wellenlänge der Linien in ÅE	Intensitätsgleichheit der Linien bei Atomprozent Pb		
	für Pb in Sn	für Pb in Bi, Koppelung I	für Pb in Bi, Koppelung II
Pb = 2833 Sn = 2851	10	10	1
Pb = 2663 Sn = 2661	10	10	1
Pb = 2802 Sn = 2851	3	ließ sich nicht beobachten, weil Pb mit einer Bi-Linie zusammenfiel	
Pb = 4058 Sn = 3801	2		
Pb = 2614 Sn = 2594	1,3	1,3	0,13
Pb = 2823 Sn = 2765	1,3	1,3	0,13
Pb = 2873 Sn = 2765	0,6	0,6	extrapolatorisch ermittelt: 0,06
Pb = 2802 Sn = 2765	0,1	ließ sich wiederum nicht beobachten	
Pb = 2833 Sn = 2765[2])	0,1	0,1	extrapolatorisch ermittelt: 0,01
Pb = 4058 Sn = 3656	0,06	0,06	extrapolatorisch ermittelt: 0,006

Andererseits werden direkt auf den Spektren der zu analysierenden Probe Sn-Spektren mit ungefähr achtmal kürzerer Expositionszeit entworfen[3]) und aus dem Spektrenpaar, in dem die Verkoppelung II erfüllt ist, Fixpunkte homologer Vergleichspaare herausgesucht. Die Auswertung in Prozent erfolgt jetzt nach der dritten Kolonne unserer Tabelle.

---

[1]) Im übrigen gelten auch die „Bemerkungen" der früheren Sn + x % Pb-Tabelle.

[2]) Dieses Paar war in der ursprünglichen Tabelle nicht angeführt.

[3]) Wie bei der Substitutionsmethode s. l. c. II. Kap. IV.

Da sich diese beiden Möglichkeiten gegenseitig ergänzen, so stehen uns genügend viele über die verschiedenen Konzentrationsbereiche ziemlich gleichmäßig verteilte Fixpunkte zur Verfügung, um eine für spektralanalytische Verhältnisse genaue Analyse durchzuführen.

Herrn Professor Dr. Gerlach, der mich auch bei der Ausführung dieser Arbeit wiederum durch wertvolle Anregungen weitgehend unterstützte, möchte ich besonders herzlich danken.

Lebenslauf.

Ich, Eugen Schweitzer, wurde am 13. November 1905 als Sohn des Gymnasialprofessors Joseph Schweitzer und seiner Ehefrau, Emma, geb. Habermann, in Ellwangen geboren. Nach Besuch der Volksschule trat ich 1915 in das humanistische Gymnasium zu Ellwangen ein, das ich 1924 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Zuerst studierte ich an der Technischen Hochschule in Stuttgart Mathematik, Physik und Chemie. Sodann wurde ich Frühjahr 1925 in Tübingen immatrikuliert und begann ein Jahr später unter Leitung von Herrn Professor Dr. Gerlach im Physikalischen Institut der Universität vorliegende Dissertation.